

FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21

Numéro de dépôt : 1201400077

22

Date de dépôt : 21/02/2014

30

Priorité(s) :

24

Délivré le : 30/11/2014

45

Publié le : 14.12.2015

73

Titulaire(s) :

Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE),
01 B.P. 594, OUAGADOUGOU (BF)

CIRAD - Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement,
42, rue Scheffer, 75116 PARIS (FR)

72

Inventeur(s) :

M. BLIN Joël Xavier Auguste (FR)
M. OUEDRAOGO Wennd Kouni Igor (BF)

74

Mandataire : Cabinet d'Avocats Henri JOB, 1059,
Boulevard de la République,
Immeuble Stamatiadès,
B.P. 5482, DOUALA (CM).

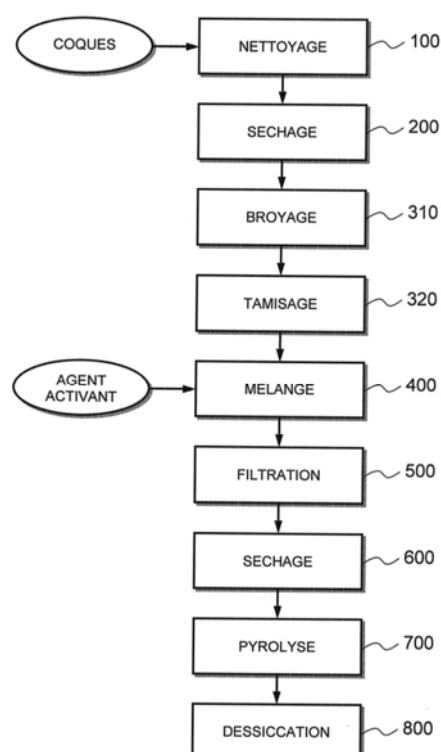
54

Titre : Procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification.

57

Abrégé :

Procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification, ce procédé comprenant les opérations suivantes : - pulvérisation de coques de fruits à noyaux; - mélange d'un agent chimique Alcalin en solution à la poudre de coques; - filtration du mélange ainsi obtenu pour en extraire une phase solide; - dessiccation de la phase solide ainsi extraite; - pyrolyse de la phase solide ainsi desséchée.



Procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification

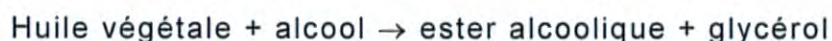
L'invention a trait à la production des composés chimiques utilisés
5 comme catalyseurs dans les réactions de transestérification de triglycérides d'huiles végétales ou de graisses animales pour la production de biocarburants (également dénommés biodiesels).

Les biodiesels produits à partir d'huile végétale ou de graisse animale font l'objet de nombreuses recherches car ils peuvent se
10 substituer avantageusement aux carburants fossiles, car, d'une part, ils sont issus de sources d'énergies renouvelables, et d'autre part, ils se révèlent moins polluants pour l'atmosphère.

Cette substitution est d'autant plus avantageuse qu'elle ne nécessite aucune adaptation particulière des moteurs diesel.

15 Rappelons que la transestérification s'opère selon une réaction au cours de laquelle les triglycérides contenus dans l'huile ou la graisse réagissent avec un alcool pour former des mono esters alcooliques (qui, en tant que produit principal de la réaction, constituent le biodiésel) et du glycérol (en tant que sous-produit de la réaction).

20 On simplifie la réaction en l'écrivant de la manière suivante :



Afin d'accélérer cette réaction, naturellement lente, et d'en accroître le rendement, naturellement faible, il est courant d'ajouter un catalyseur au milieu réactif.

25 On connaît deux grandes voies catalytiques : la voie enzymatique et la voie chimique. La voie chimique est elle-même subdivisée en deux types : la catalyse homogène, dans laquelle le catalyseur se présente sous forme liquide (tout comme le milieu réactif), et la catalyse hétérogène, dans laquelle le catalyseur se présente au contraire sous
30 forme solide (alors que le milieu réactif est liquide).

Selon certains auteurs, la catalyse homogène serait avantageuse par rapport à la catalyse hétérogène à plusieurs titres. Ainsi, dans *The catalyst technical handbook*, ed. Johnson Matthey, 2008, il est affirmé (p.15) que les avantages de la catalyse homogène seraient :

- 35 (i) une meilleure utilisation des composés métalliques, ceux-ci étant disponibles de manière équitable pour tous les réactants, de sorte que la charge catalytique serait moindre,

- (ii) l'utilisation possible de différents états d'oxydation métallique, ce qui offrirait une plus grande plage d'activité,
- (iii) l'absence de diffusion [du catalyseur], permettant une meilleure cinétique de réaction,
- 5 (iv) une extraction exothermique permettant une durée de vie accrue du catalyseur.

L'efficacité réactionnelle des catalyseurs homogènes n'est pas contestable. Cependant, ces catalyseurs présentent des inconvénients qui compliquent leur mise en œuvre et rendent leur utilisation à l'échelle industrielle à la fois délicate et coûteuse. Certains de ces inconvénients ont déjà été répertoriés, cf. par ex. R. Romero et al, « *Biodiesel Production by using Heterogeneous Catalysts* », Alternative Fuel, ISBN 978-953-307-372-9, Août 2011.

En premier lieu, les esters alcooliques et le catalyseur, de phases homogènes, forment généralement à température ambiante des émulsions stables qui rendent difficile la séparation du catalyseur en fin de réaction. La séparation, indispensable, est conduite à l'aide de techniques de purification complexes (séchage, filtration au travers de membranes ou de résines filtrantes) et/ou polluantes (utilisation d'agents adsorbants chimiques, lavage à l'eau claire en grande quantité, nécessitant un retraitement ultérieur de l'eau usée).

En deuxième lieu, la transestérification en catalyse homogène tend à générer des réactions secondaires d'hydrolyse et de saponification, qui contrarient la réaction principale de transestérification.

Les réactions secondaires d'hydrolyse sont particulièrement présentes lorsque la transestérification est conduite en présence d'éthanol, car cet alcool, extrêmement hydrophile, présente généralement un taux d'hydratation élevé. Quant aux réactions de saponification, elles sont favorisées par la présence – fréquente – d'acides gras libres dans les huiles et graisses utilisées. Les solutions permettant de limiter les réactions secondaires d'hydrolyse et de saponification sont, respectivement, d'employer un alcool déshydraté, (c'est-à-dire un éthanol ayant un taux d'hydratation inférieur ou égal à 0,5%) et une huile ou une graisse purifiée ayant une teneur en acides gras libres inférieure à 3%. Mais les opérations de déshydratation de l'éthanol et de purification des huiles et graisses sont particulièrement complexes et énergivores, ce qui réduit considérablement la rentabilité

à la fois économique et énergétique des biocarburants ainsi produits. En particulier, la déshydratation de l'éthanol consomme une portion non négligeable de l'énergie contenue dans cet alcool, comme le démontrent M.R. Ladisch, et K. Dyck, dans *Dehydration of ethanol: new approach gives positive energy balance*, Science, 205:898-900, 1979. De fait, l'éthanol ordinaire disponible sur le marché est généralement affecté d'un taux d'hydratation de 5% environ. Un tel taux d'hydratation peut d'ailleurs conduire à une désactivation au moins partielle du catalyseur.

Ces inconvénients militent en faveur de la catalyse hétérogène, dans laquelle le catalyseur est immobilisé sur un support solide ayant une structure (ou matrice) poreuse dans laquelle le catalyseur est fixé par adsorption. Il est connu d'insérer un catalyseur, sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde, dans la matrice poreuse d'un charbon actif végétal servant de support catalytique.

Ainsi, A. Buasri et al, *Preparing Activated Carbon from Palm Shell for Biodiesel Fuel Production*, Chiang Mai university, 2011, décrit un procédé de synthèse de biocarburant par transestérification de l'huile de palme, utilisant comme catalyseur hétérogène un oxyde de calcium (CaO ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) porté par un charbon actif obtenu à partir de la coque de palme.

M. Fan et al, *Activated Carbon Supported K_2CO_3 Catalysts for Transesterification of Dimethyl Carbonate with Propyl Alcohol*, Energy Fuels, 2007, 21 (2), pp 633–635, évoque l'utilisation de K_2CO_3 supporté par charbon actif comme catalyseur à pression atmosphérique dans la transestérification du carbonate de diméthyle pour la synthèse de carbonate de dipropyle (DPC).

S. Baroutian et al, *Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil*, Fuel Processing Technology, Vol. 91, Issue, 11, Novembre 2010, p.1378-1385, traite de la synthèse du biodiesel par transestérification catalytique de l'huile de palme, dans laquelle le catalyseur, KOH, est porté par un charbon actif obtenu à partir de la coque de palme.

A. Buasri et al, *Continuous Process for Biodiesel Production in Packed Bed Reactor from Waste Frying Oil Using Potassium Hydroxide Supported on Jatropha curcas Fruit Shell as Solid Catalyst*, Applied Sciences, 2, p.641-653, Août 2012, décrit la synthèse d'un biodiesel par

transestérification catalytique d'un résidu d'huile de cuisson (waste frying oil, WFO), dans laquelle le catalyseur, KOH, est porté par un charbon actif obtenu à partir de la coque de Jatropha.

5 A. Buasri et al, *Transesterification of waste frying oil for synthesizing biodiesel by KOH supported on coconut shell activated carbon in packed bed reactor*, Science Asia 38, p.283-288, 2012, décrit la synthèse d'un biodiesel par transestérification catalytique WFO, dans laquelle le catalyseur, KOH, est porté par un charbon actif obtenu à partir de la noix de coco.

10 En dépit de leur intérêt, ces publications ont le défaut de présenter des protocoles expérimentaux difficiles à transposer à l'échelle industrielle, essentiellement en raison de la lenteur des réactions de transestérification, qui ne permettent pas d'atteindre des rendements suffisants dans des délais raisonnables. Ainsi, Buasri annonce par
15 exemple, dans *Preparing Activated Carbon*, etc. (op.cit.) un rendement de 95,3% pour un temps de réaction de 4h et une température de 60°C. Le même auteur annonce, dans *Continuous Process for Biodiesel Production*, etc. (op.cit) et dans *Transesterification of waste frying oil*, etc. (op.cit.) des rendements respectifs de 86,7% et 86% pour un temps
20 de réaction de 2h et une température de 60°C. Ces temps de réaction sont trop importants pour être envisagés dans une production industrielle de plusieurs tonnes par an et par unité de production.

Un premier objectif est de proposer une solution permettant d'améliorer les rendements des réactions de transestérification des
25 huiles ou graisses issues du vivant (huile végétale ou graisse animale), d'une manière aussi écologique que possible.

Un deuxième objectif est de proposer un nouveau type de catalyseur permettant de remplir l'objectif précité.

Un troisième objectif est de proposer un procédé de fabrication de
30 ce catalyseur à partir de matières premières issues de la biomasse, qui convienne à une production à l'échelle industrielle.

Il est proposé, en premier lieu, un procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification, ce procédé
35 comprenant les opérations suivantes :

- broyage de coques brutes de fruits à noyaux,
- mélange d'un agent chimique alcalin en solution au broyat ;

- filtration du mélange ainsi obtenu pour en extraire une phase solide ;
- dessiccation de la phase solide ainsi extraite ;
- pyrolyse de la phase solide ainsi séchée.

5 Diverses caractéristiques supplémentaires de ce procédé peuvent être prévues, seules ou en combinaison :

- une seconde opération de dessiccation de la phase solide pyrolysée peut être prévue ;
- l'agent chimique alcalin est par exemple un composé du potassium, typiquement choisi parmi KCl, KOH, K_2CO_3 ;
- 10 - l'opération de broyage peut être suivie d'une étape de tamisage du broyat, de manière à obtenir une poudre à grains de dimension comprise entre 0,1 et 1 mm ;
- les coques sont par exemple des coques de karité ;
- 15 - l'étape de mélange peut être conduite avec un rapport massique agent chimique : poudre compris entre 0,2:6 et 1,5:6 (par exemple de 1:6 environ pour un composé du potassium).

Il est proposé, en deuxième lieu, un composé chimique en phase solide obtenu par un procédé tel que présenté ci-dessus.

20 Il est proposé, en troisième lieu, un procédé de fabrication d'un biodiésel par transestérification de triglycérides d'une huile végétale ou d'une graisse animale par l'éthanol, selon la réaction :



dans lequel la réaction est conduite en présence d'un catalyseur sous forme d'un composé chimique en phase solide obtenu par le

25 procédé tel que présenté ci-dessus.

L'huile végétale est de préférence une huile de Jatropha. Quant à l'éthanol, il peut être hydraté à un taux supérieur ou égal à 1%.

Lorsque l'agent chimique alcalin est KOH, la proportion

30 huile/éthanol/catalyseur est de préférence de 5:5,5:X (en ml/ml/g) où X est supérieur ou égal à 0,50g.

Lorsque l'agent chimique alcalin est K_2CO_3 , la proportion

huile/éthanol/catalyseur est de préférence de 5:5,5:Y (en ml/ml/g) où Y est supérieur ou égal à 0,40g.

35 D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lumière de la description d'un mode de réalisation, faite ci-après en

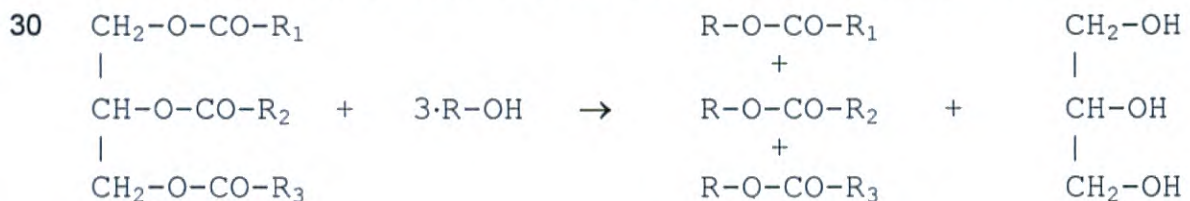
référence au dessin annexé qui est un schéma synoptique illustrant un procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide comprenant un charbon actif portant un agent chimique adsorbé destiné à servir de catalyseur hétérogène dans une réaction de
 5 transestérification des triglycérides d'une huile végétale ou d'une graisse animale pour fabriquer un biocarburant (couramment appelé biodiésel, en raison de sa substitution – ou de son mélange – possible au diesel courant issu de l'industrie pétrochimique).

Rappelons que les triglycérides, qui sont les constituants
 10 principaux des huiles végétales et des graisses animales, et qui sont également dénommés triacylglycérols ou encore triacylglycérides, sont des lipides appartenant à la famille des glycérides (formés par association d'esters d'acide gras et de glycérol). Dans un triglycéride, trois groupements hydroxyle $-OH$ du glycérol $HOH_2C-CHOH-CH_2OH$ sont
 15 liés par estérification à trois acides gras. La formule chimique d'une molécule de triglycéride est généralement caractérisée de la manière suivante :



où R_1 , R_2 et R_3 sont des acides gras.

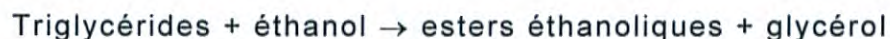
La réaction de transestérification d'un triglycéride est activée par
 25 un alcool $R-OH$. Les acides gras de sa molécule réagissent chacun avec une molécule d'alcool pour donner respectivement, d'une part, trois mono esters alcooliques (produits principaux de la réaction et constituants du biodiesel) et, d'autre part, du glycérol (sous-produit de la réaction, destiné à être séparé des esters), selon la réaction :



35 L'alcool peut être du méthanol CH_3OH , mais il s'agit d'un composé toxique principalement fabriqué par l'industrie gazière à partir de

matières fossiles. Son attractivité est principalement due à son coût de fabrication, assez modéré, et sa réactivité élevée (en catalyse chimique homogène), qui expliquent son utilisation généralisée dans la production des biodiésels à l'échelle industrielle lorsque les questions
5 environnementales et sanitaires sont jugées secondaires. En revanche, il est préférable, dans le cadre d'une production raisonnée à ambition écologique, de lui substituer l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, qui a pour avantages d'être non toxique, d'avoir un faible impact quant à l'effet de serre, et de pouvoir être produit par distillation de toute biomasse
10 sucrée ou amidonnée, par nature renouvelable.

La réaction de transestérification des triglycérides par l'éthanol produit des esters éthanoliques et du glycérol, selon la réaction suivante :



15 Pour les raisons exposées en introduction, on conduit cette réaction en présence d'un catalyseur hétérogène, c'est-à-dire un catalyseur en phase solide (par opposition à la phase liquide du milieu réactionnel).

D'un point de vue fonctionnel, le catalyseur est un agent chimique
20 alcalin (ci-après dénommé agent activant) qui, d'ordinaire, se présente sous forme de sels solubles. L'adjonction au milieu réactif de tels sels conduirait par conséquent à une catalyse homogène. C'est pourquoi, pour que cet agent activant puisse demeurer sous phase solide durant la réaction, il est porté par une structure poreuse dans laquelle l'agent
25 activant demeure fixé. Ce charbon actif est obtenu par transformation d'une matière première organique d'origine végétale.

Pour des raisons de simplicité, on utilise doublement le terme « catalyseur » : d'un point de vue fonctionnel, pour désigner l'agent activant en tant que catalyseur de la réaction de transestérification et,
30 d'un point de vue structurel, le composé solide formé le charbon actif incluant l'agent activant.

La matière première végétale utilisée pour la préparation du charbon actif est ici une coque brute sèche de fruit à noyaux. Les coques sèches de fruit à noyaux constituent d'excellentes ressources
35 ligneuses pour la production de charbons actifs. Le terme « brut(e) » signifie que les coques n'ont subi aucune opération de cuisson ou de

pyrolyse susceptible de transformer tout ou partie de la substance de la coque en carbone (ou charbon).

Un fruit à noyau, également appelé drupe, comprend un péricarpe composé d'une partie charnue (comestible ou non) et d'un noyau
5 (généralement dur, et appelé sclérocarme), et une graine (que l'on peut également nommer indifféremment amande ou noix) logée dans le noyau.

Le terme « coque » ici désigne le sclérocarme seul, après
prélèvement, sur la drupe, de la partie charnue du péricarpe et de la
10 graine. La coque est décrétée sèche dès lors que s'est évaporée (de manière naturelle ou forcée) l'humidité résiduelle présente dans la coque et principalement issue de la partie charnue du péricarpe et de la graine.

Selon un mode de réalisation préféré, les coques utilisées sont des
15 coques de karité (quelle qu'en soit la variété : *Vitellaria Nilotica*, d'origine d'Afrique de l'Est, ou *Vitellaria paradoxa*, d'origine d'Afrique de l'Ouest). En variante, il pourrait s'agir de coques de *Jatropha* (tel que *Jatropha Curcas*), de noix de coco, de coques de palme, ou tout autre coque végétale de fruit à noyau. La coque de karité est préférée
20 non seulement pour sa disponibilité dans plusieurs pays d'Afrique de l'Ouest, mais également pour sa facilité, après conversion en charbon actif (cf. ci-après), à fixer par adsorption l'agent chimique destiné à servir de catalyseur dans la réaction de transestérification.

On décrit le procédé de fabrication du catalyseur en référence au
25 schéma synoptique de la figure annexée.

Les coques brutes sèches, qui se présentent plutôt sous forme concassée (le concassage étant nécessaire pour prélever la noix), subissent de manière préliminaire une opération **100** de nettoyage (de préférence à l'eau), suivie d'une opération **200** de séchage des coques
30 ainsi nettoyées.

Le séchage des coques brutes nettoyées peut être effectué à l'air libre. Cependant, l'opération **200** de séchage est de préférence forcée, en étant conduite à l'étuve. Selon un mode particulier de réalisation, le séchage en étuve est effectué à une température prédéterminée
35 supérieure à 30°C (de préférence de l'ordre de 60°C), pendant une durée prédéterminée supérieure à 12 h (par exemple de l'ordre de 24h).

Les coques brutes sèches (ayant ou non subi les opérations précitées de nettoyage **100** et de séchage **200**) subissent ensuite une opération **310** de broyage

5 L'opération **310** de broyage est conduite par exemple au moyen d'un moulin dans lequel les coques brutes sèches peuvent être déversées via une trémie, à l'issue de laquelle la matière des coques se présente sous forme d'un broyat.

10 L'opération **310** de broyage est de préférence suivie d'une opération **320** de tamisage du broyat, pour conserver une fraction de celui-ci dont les grains sont de taille inférieure à la valeur précitée. Le tamisage est par exemple conduit au moyen d'un tamis vibrant équipé d'un crible (en métal, en tissu ou encore en plastique) à maille de dimension correspondant à la valeur seuil. A l'issue de l'étape **320** de tamisage, la fraction utile de matière issue des coques se présente
15 sous forme d'une poudre dont les grains ont une taille inférieure à une valeur seuil prédéterminée, avantageusement comprise entre 0,1 et 1 mm. La fraction du broyat dont les grains, retenus par le tamis, sont de taille supérieure à la valeur seuil, peut être recyclée en subissant un nouveau broyage.

20 On a par ailleurs préparé une solution contenant l'agent activant, par exemple par dissolution dans l'eau distillée. Cet agent activant est en l'espèce un sel métallique, le terme « métal » désignant, parmi les éléments de la classification périodique, les éléments situés à gauche d'une ligne joignant le bore (B) au polonium (Po), les éléments de cette
25 ligne (bore, silicium, germanium, arsenic, antimoine, tellure et polonium) étant eux-mêmes exclus de cette désignation.

Plus précisément, l'agent activant est avantageusement un composé du potassium (K). Parmi les composés du potassium, on choisit de préférence l'un des composés suivants :

- 30 – hydroxyde de potassium KOH, plus couramment appelé potasse,
– carbonate de potassium K_2CO_3 .

A l'issue de l'opération **310** de broyage (ou, le cas échéant, de l'opération **320** de tamisage), est prévue une opération **400** de mélange de l'agent activant en solution à la poudre de coques brutes. Ce
35 mélange est de préférence effectué de manière mécanique à l'aide d'un mélangeur poudre/liquide, par exemple du type commercialisé par la société Silverson sous la dénomination Flashmix®.

Cette opération **400** de mélange est conduite pendant une durée prédéterminée, notamment de l'ordre de 12h environ. Le mélange respecte de préférence des rapports massiques prédéterminés de l'agent activant à la poudre de coques.

- 5 D'une manière générale, le rapport massique de l'agent activant à la poudre de coques brutes est compris entre 0,5:6 et 1,2:6, selon l'agent activant sélectionné. Les exemples présentés ci-après fournissent des rapports massiques plus précis.

10 Le mélange subit ensuite une opération **500** de filtration pour qu'en soit extraite une phase solide, ci-après dénommée précurseur. Seul ce précurseur est conservé en vue des opérations suivantes, la phase liquide restante étant soit éliminée, soit refiltrée.

15 Le précurseur ainsi obtenu subit ensuite une opération **600** de dessiccation pour éliminer tout liquide résiduel encore présent. Cette dessiccation est par exemple conduite au sein d'une étuve, à une température et pendant une durée prédéterminées. Selon un mode préféré de réalisation, la dessiccation est conduite à une température de 105°C environ, pendant une durée de 24h environ.

20 Le précurseur ainsi desséché subit alors une opération **700** de pyrolyse, de sorte à carboniser (ou calciner) la poudre de coques. La pyrolyse est par exemple conduite dans un four programmable à haute température, sous atmosphère neutre. La température de pyrolyse est supérieure ou égale à 600°C. Selon un mode préféré de réalisation, cette température est de 800°C environ. La pyrolyse est par exemple
25 conduite avec une vitesse de chauffe de 10°C/min jusqu'à carbonisation complète du précurseur, laquelle intervient lorsque le précurseur atteint la température maximale visée.

30 Le produit de la pyrolyse est un résidu sec composé de l'association du charbon actif (c'est-à-dire un composé carboné ayant une structure à porosité élevée), issu de la carbonisation de la poudre de coques, et de l'agent activant.

35 Ce résidu est ensuite refroidi, par exemple de manière forcée au moyen d'une opération supplémentaire de dessiccation **800**. Cette opération peut être conduite dans un dessiccateur, de préférence en présence de gel de silice de manière à accélérer le processus.

Le résidu ainsi refroidi peut alors être utilisé directement (c'est-à-dire sans traitement supplémentaire comme un lavage suivi d'un

séchage) comme catalyseur hétérogène dans la réaction de transestérification précitée d'huile végétale ou de graisse animale par l'éthanol.

On présente dans ce qui suit deux exemples de réalisation mettant en œuvre le procédé de fabrication qui vient d'être décrit, suivis de dix exemples comparatifs.

Exemple 1a

Dans ce premier exemple, l'agent activant est KOH. La matière première utilisée pour la fabrication du charbon actif support est la coque brute de karité.

La fabrication du catalyseur est conforme à la description qui précède, avec, pour l'opération 400 de mélange, un rapport massique agent activant / poudre de coque de karité de 0,95:6.

Le catalyseur est utilisé dans la réaction de transestérification de l'huile végétale de Jatropha par l'éthanol, dans une proportion huile/éthanol/catalyseur de 5:5,5:0,52 (en ml/ml/g).

La réaction est conduite dans des conditions douces de température (inférieure ou égale à 70°C environ) et de pression (atmosphérique).

Une réaction témoin d'échantillonnage est conduite dans les conditions suivantes. Dans un ballon d'une capacité de 50 ml équipé d'un dispositif de refroidissement à eau, sont mélangés 5,5 ml d'éthanol anhydre et 0,52 g de catalyseur solide. Le ballon est ensuite chauffé dans un bain d'huile à 70°C, tandis que le mélange est agité à 600 tr/min. Après 15 min, 5 ml d'huile de Jatropha sont ajoutés au mélange, et l'ensemble est chauffé sous agitation pendant une durée de 10 min. A la fin de la réaction, l'éthanol en excès est séparé du milieu réactif, par exemple au moyen d'un évaporateur. Le produit principal de réaction (i.e. les esters éthanoliques) est séparé du catalyseur solide résiduel par filtration, tandis que le glycérol, plus dense que les esters, est extrait par décantation (en pratique à l'aide d'une ampoule à décanter).

Le taux d'esters éthyliques dans le milieu réactif, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, est de 98,63%, ce qui représente le rendement de la réaction après 10 min.

Exemple 1b

Cet exemple ne diffère de l'exemple 1a que par :

- le caractère hydraté (à 5%) de l'éthanol,
- le rapport massique agent activant / poudre de coques brutes de karité, de 3:6.

5 Un rendement de la réaction de transestérification sensiblement identique à celui de l'exemple 1a (supérieur à 98%) est obtenu après 1h (au lieu de 10 min).

Exemple 2

Ce deuxième exemple ne diffère de l'exemple 1a que par :

- 10
- la nature de l'agent activant : il s'agit de K_2CO_3 ,
 - le rapport massique agent activant / poudre de coques brutes de karité, qui est de 1:6,
 - la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,42.

Les autres conditions opératoires sont identiques.

15 Il résulte de la réaction de transestérification un taux d'esters éthyliques, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, de 99,10%.

Exemple comparatif 1

20 Ce premier exemple comparatif ne diffère de l'exemple 1a que par la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,21.

Il résulte de la réaction de transestérification un taux d'esters éthyliques, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, de 54,92%.

Exemple comparatif 2

25 Ce deuxième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 1a que par la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,32.

Il résulte de la réaction de transestérification un taux d'esters éthyliques, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, de 94,91%.

30 Exemple comparatif 3

Ce troisième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 1a que par la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,42.

35 Il résulte de la réaction de transestérification un taux d'esters éthyliques, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, de 97,63%.

Exemple comparatif 4

Ce quatrième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 2 que par la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,21.

Il résulte de la réaction de transestérification un taux d'esters éthyliques, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, de 60,76%.

Exemple comparatif 5

Ce cinquième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 2 que par la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,32.

Il résulte de la réaction de transestérification un taux d'esters éthyliques, mesuré par chromatographie en phase gazeuse après 10 minutes de réaction, de 96,42%.

Exemple comparatif 6

Ce sixième exemple ne diffère de l'exemple 1a que par :

- la nature de l'agent activant : il s'agit de KCl,
- le rapport massique agent activant / poudre de coques brutes de karité, qui est de 1:6,
- la proportion huile/éthanol/catalyseur, de 5:5,5:0,42.

Les autres conditions opératoires sont identiques.

La réaction de transestérification produit cependant des esters éthyliques à un taux négligeable, ce qui témoigne de l'absence quasi-totale de réactivité du catalyseur ainsi produit.

Exemple comparatif 7

Ce huitième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 2 que par des opérations supplémentaires de lavage et de séchage du résidu issu de la pyrolyse, le lavage étant réalisé à l'eau distillée à environ 80°C, et le séchage réalisé en étuve à 105°C pendant 24h,

Les autres conditions opératoires sont identiques.

La réaction de transestérification produit cependant des esters éthyliques à un taux négligeable, ce qui témoigne de l'absence quasi-totale de réactivité du catalyseur ainsi produit.

Exemple comparatif 8

Ce dixième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 1 que par :

- la nature de l'agent chimique alcalin : il s'agit de NaOH,
- le rapport massique agent activant / poudre de coques brutes de karité, qui est de 0,6:6,

Les autres conditions opératoires sont identiques.

La réaction de transestérification produit cependant des esters éthyliques à un taux extrêmement faible, ce qui témoigne de la faible réactivité du catalyseur ainsi produit.

Exemple comparatif 9

5 Ce neuvième exemple comparatif ne diffère de l'exemple 1 que par :

- la nature de l'agent activant : il s'agit de NaOH,
- le rapport massique agent activant / poudre de coques brutes de karité, qui est de 0,6:6,
- 10 - des opérations supplémentaires de lavage et de séchage du résidu issu de la pyrolyse, le lavage étant réalisé à l'eau distillée à environ 80°C, et le séchage réalisé en étuve à 105°C pendant 24h, Les autres conditions opératoires sont identiques.

La réaction de transestérification produit cependant des esters
15 éthyliques à un taux négligeable, ce qui témoigne de l'absence quasi-totale de réactivité du catalyseur ainsi produit.

Les exemples comparatifs 1 à 4 démontrent que le rendement de la réaction de transestérification est d'autant plus élevé que la masse
20 relative de catalyseur est importante dans le mélange réactif huile / alcool. Cependant ces exemples comparatifs montrent également que le rendement n'est pas une fonction linéaire de la masse relative du catalyseur, mais présente une tendance asymptotique. En particulier, les exemples comparatifs 1 et 3 montrent, pour KOH, que si, pour un
25 doublement de quantité de catalyseur en réaction (de 0,21g à 0,42g par unité de mélange réactif), le rendement de celle-ci augmente de 43 points environ (de 54,92% à 97,63%), en revanche une augmentation supplémentaire de la quantité de catalyseur de 24% (de 0,42g à 0,52g par unité de mélange réactif) n'induit qu'une augmentation inférieure à
30 1 point du rendement (de 97,63% à 98,54%). Ces remarques sont également valables pour le catalyseur K_2CO_3 , comme le démontrent les exemples comparatifs 4 et 5. En pratique, on peut affirmer que :

- pour KOH, il est préférable de retenir une proportion
huile/éthanol/catalyseur de 5:5,5:X (en ml/ml/g) où X est supérieur
35 ou égal à 0,50g ;

- pour K_2CO_3 , il est préférable de retenir une proportion huile/éthanol/catalyseur de 5:5,5:Y (en ml/ml/g) où Y est supérieur ou égal à 0,40g.

Les exemples 6, 9 et 10 montre par ailleurs que l'utilisation de KCl
5 ou de NaOH comme catalyseurs dans les conditions opératoires
décrites plus haut (que le résidu de pyrolyse soit lavé et séché ou non)
ne donne pas de résultats valables.

Les exemples 7 et 8 montrent, quant à eux, qu'un lavage à l'eau du
résidu de pyrolyse provoque une désactivation de celui-ci en tant que
10 catalyseur, quel que soit l'agent (KOH ou K_2CO_3).

L'exemple 1b montre en outre que, si la présence d'eau dans
l'éthanol influe sur la cinétique de la réaction de transestérification (le
même rendement est obtenu en imposant un rallongement du temps de
réaction de 10 min à 1h), elle n'a toutefois pas d'effet sur les
15 performances catalytiques propres du catalyseur (en l'espèce KOH).

Ainsi, il résulte du procédé de fabrication décrit précédemment – et
du catalyseur obtenu – les avantages suivants.

Premièrement, dans l'hypothèse où la réaction de
transestérification est conduite avec un éthanol anhydre, cette réaction
20 peut être complétée (c'est-à-dire avec un taux de conversion des
triglycérides en esters éthyliques de 98% ou plus) en une dizaine de
minutes lorsque catalysée par le composé précité, contenant l'agent
KOH ou K_2CO_3 porté par un charbon actif obtenu à partir de coques de
fruits à noyaux (en particulier de coques de karité).

25 Deuxièmement, lorsque la réaction de transestérification est
conduite avec un éthanol hydraté (ayant un taux d'hydratation pouvant
aller jusqu'à 5%, ce qui correspond à un éthanol de qualité
commerciale), la réaction peut être complétée en une heure environ, ce
qui assure des gains de rendement substantiels par rapport aux
30 techniques connues, dans lesquelles il est rare de compléter la réaction
en moins de deux heures (voir les références bibliographiques
précitées).

Troisièmement, l'activité catalytique du catalyseur n'est pas
annihilée, mais seulement ralentie lorsque l'éthanol est hydraté (jusqu'à
35 5%), et il ne se produit pas – ou peu – de réactions secondaires de
saponification ou d'hydrolyse malgré le ralentissement de la réaction
principale.

Quatrièmement, l'absence quasi-totale de réactions secondaires rend le milieu réactionnel exempt d'émulsions, ce qui permet une séparation du glycérol des esters éthyliques par simple décantation.

5 Cinquièmement, le catalyseur peut être récupéré – et séparé des esters éthyliques produits – par simple filtration.

Selon l'avis des inventeurs, l'efficacité du catalyseur obtenu par le procédé décrit précédemment repose non seulement sur le choix de l'agent activant (comme nous l'avons déjà indiqué, KOH et K_2CO_3 sont particulièrement préférés), mais également – et surtout – sur la manière
10 dont est préparé le catalyseur, et plus précisément sur le fait que la pyrolyse est effectuée en une seule étape, directement à partir de poudre de coques brutes imprégnées de l'agent activant. Les inventeurs ont en effet constaté que ce processus permet de maximiser la surface spécifique du charbon actif, et donc la quantité d'agent activant
15 adsorbé.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification, ce procédé comprenant une opération préliminaire de pulvérisation de coques brutes de fruits à noyaux, et étant caractérisé en ce qu'il comprend les opérations suivantes :

- mélange d'un agent chimique alcalin en solution à la poudre de coques brutes ;
- 10 - filtration du mélange ainsi obtenu pour en extraire une phase solide ;
- dessiccation de la phase solide ainsi extraite ;
- pyrolyse de la phase solide ainsi desséchée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une seconde opération de dessiccation de la phase solide pyrolysée.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent chimique alcalin est un composé du potassium.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent chimique alcalin est KOH ou K_2CO_3 .

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de mélange est conduite avec un rapport massique agent chimique : poudre compris entre 0,5:6 et 1,2:6.

25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, l'agent chimique étant un composé du potassium, le rapport massique est de 1:6 environ.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de pulvérisation comprend une première étape de broyage, suivie d'une deuxième étape de tamisage.

30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape de tamisage est conduite de manière à conserver une poudre à grains de dimension comprise entre 0,1 et 1 mm.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, 35 caractérisé en ce que les coques sont des coques de karité.

10. Composé chimique en phase solide obtenu par un procédé selon l'une des revendications précédentes.

11. Procédé de fabrication d'un biodiésel par transestérification de triglycérides d'une huile végétale ou d'une graisse animale par l'éthanol, selon la réaction :

Triglycérides + éthanol \rightarrow esters éthanoliques + glycérol
dans lequel la réaction est conduite en présence d'un catalyseur sous forme d'un composé chimique en phase solide selon la revendication 10.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'huile végétale est une huile de Jatropha.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'éthanol est hydraté à un taux supérieur ou égal à 1%.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que, l'agent chimique alcalin étant KOH, la proportion huile/éthanol/catalyseur est de 5:5,5:X (en ml/ml/g) où X est supérieur ou égal à 0,50g.

15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que, l'agent chimique alcalin étant K_2CO_3 , la proportion huile/éthanol/catalyseur est de 5:5,5:Y (en ml/ml/g) où Y est supérieur ou égal à 0,40g.

Procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification

5

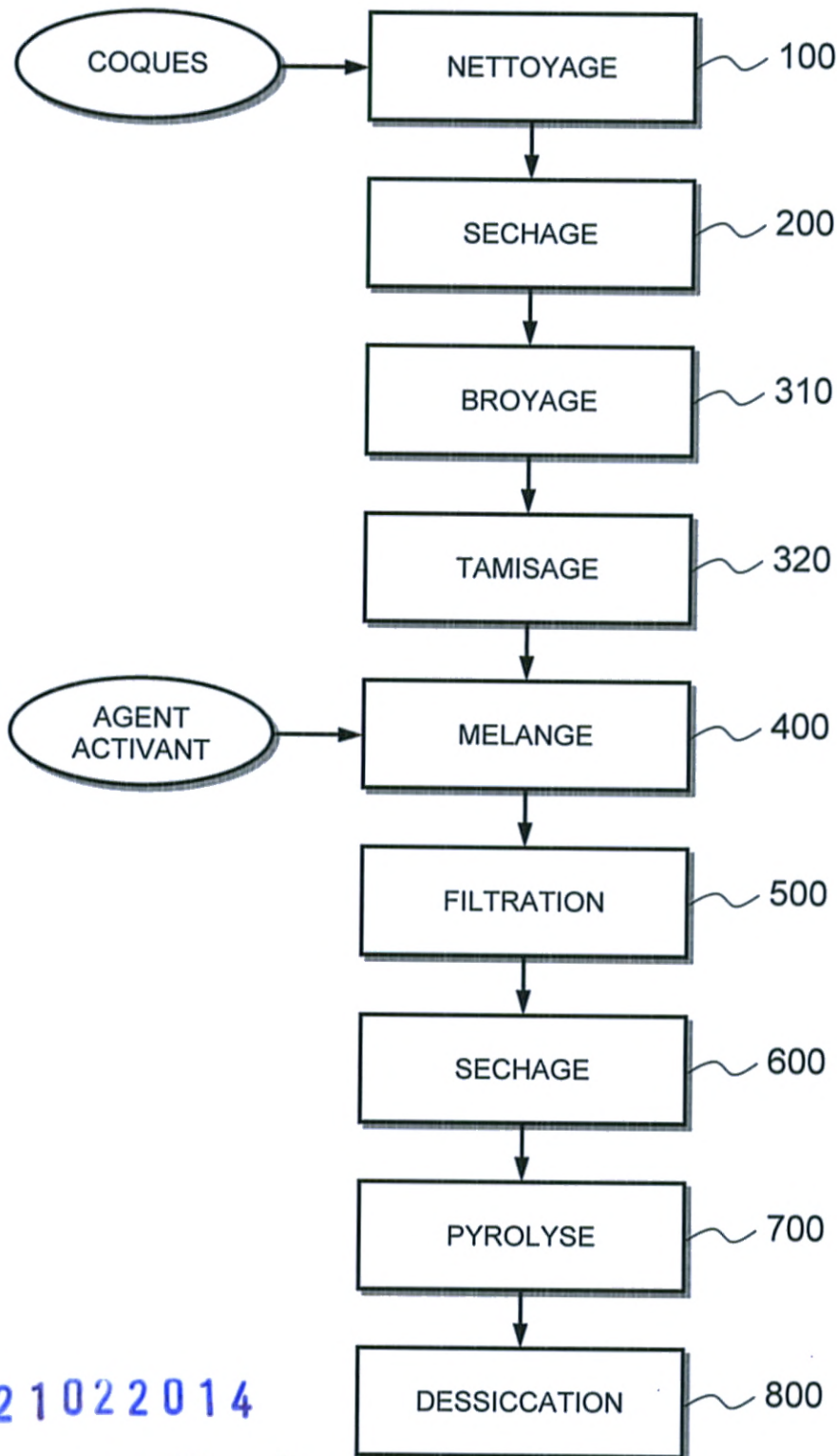
ABREGE

Procédé de fabrication d'un composé chimique en phase solide destiné à être utilisé comme catalyseur dans une réaction de transestérification, ce procédé comprenant les opérations suivantes :

- 10 – pulvérisation de coques de fruits à noyaux ;
- mélange d'un agent chimique alcalin en solution à la poudre de coques ;
- filtration du mélange ainsi obtenu pour en extraire une phase solide ;
- 15 – dessiccation de la phase solide ainsi extraite ;
- pyrolyse de la phase solide ainsi desséchée.

Figure unique.

1/1



21022014

CABINET D'AVOCATS *Henri Job*B.P. 5482 DOUALA - CAMEROUN
Tél. 33.42.48.02 - 33.42.05.49